

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 16 AUG 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 31 481.4

Anmeldetag: 11. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 83308 Trostberg/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in Lösungen von Sarkosinsalzen

IPC: C 07 C 227/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Hintermeier

Degussa AG
83308 Trostberg

Trostberg, 31. Juni 2003
Unser Zeichen: S-MS-IPM-PAT
Dr. Krö-hg
DFC 19

**Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in
Lösungen von Sarkosinsalzen**

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Lösungen von Salzen des Sarkosins (Sarkosinate).

Sarkosinate werden gegenwärtig hauptsächlich nach der sogenannten Strecker-Synthese aus den Ausgangsverbindungen Formaldehyd, Blausäure und Methylamin hergestellt, wobei in einem abschließenden Verfahrensschritt das intermediär gebildete Sarkosinnitril mit Hilfe von Alkalilauge einer Hydrolyse unterzogen wird (vgl. z. B. DE-PS 25 03 582).

In Abhängigkeit von den gewählten stöchiometrischen Verhältnissen der eingesetzten Ausgangsverbindungen verbleiben dabei in der resultierenden Sarkosinat-Lösung Restmengen einzelner Edukte. Während dabei überschüssiges Methylamin ebenso wie die bei der Hydrolyse frei werdenden Ammoniak-Mengen gemäß Stand der Technik destillativ vollständig entfernt werden können, verbleiben die Ausgangsverbindungen Cyanid oder Formaldehyd für den Fall zum großen Teil im Produkt, dass Blausäure oder Formaldehyd unter den Verfahrensbedingungen nicht äquimolar eingesetzt wurden.

Um die beiden letztgenannten Ausgangsverbindungen im Produkt bis in untere ppm-Bereiche abreagieren lassen zu können, müssten beide in exakt gleicher Stöchiometrie eingesetzt werden, was jedoch verfahrenstechnisch ausgesprochen schwierig und deshalb auch kostenintensiv ist.

Erstaunlicherweise haben sich Cyanid aber auch das Formaldehyd in einer stark alkalischen Natrium-Sarkosinat-Lösung als sehr stabil erwiesen, wobei sie sich selbst unter Siedebedingungen, die über mehrere Stunden aufrecht erhalten werden, nicht ausreichend zersetzen.

Aufgrund seiner Toxizität wird Cyanid häufig im Unterschuss in solchen Mengen eingesetzt, dass in der resultierenden Natrium-Sarkosinat-Lösung

Formaldehyd verbleibt und dabei ein Restgehalt akzeptiert wird, der bei technischen Mustern zum Teil weit über 1.000 ppm betragen kann. Bei geringen Schwankungen der dosierten Mengen können aber auch Chargen mit hohen Restgehalten an Cyanid erhalten werden.

Das Produkt Natrium-Sarkosinat wird überwiegend zur Herstellung von Detergentien im Waschmittelbereich verwendet. Eine gegenwärtig bereits große und auch weiterhin zunehmende Bedeutung besitzt es allerdings auch als Rohstoff zur Herstellung von Kreatin, welches seinerseits als Nahrungsergänzungsmittel angewendet wird (vgl. bspw. EP-A 751 122).

Für die letztgenannte Anwendung wird eine Qualität gefordert, die Verunreinigungen weit unter den oben genannten Werten für Formaldehyd toleriert und in denen Cyanidreste im Bereich < 10 ppm liegen sollten.

Aus den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik hinsichtlich der geforderten und tatsächlichen Restmengen an Ausgangsverbindungen hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und/oder Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Sarkosinat-haltigen Lösungen bereitzustellen, wobei insbesondere Qualitäten der so erhaltenen Natrium-Sarkosinat-Lösungen im Vordergrund standen, die für die Kreatin-Produktion geeignet sind bzw. mit dem es möglich ist, andere handelsübliche Natrium-Sarkosinat-Lösungen aufzubereiten.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem entsprechenden Verfahren, bei dem man die Ausgangslösung in der Weise einer thermischen Behandlung unterwirft, dass sie

- a1) bei einem etwa äquimolaren Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten von 1 : 0,9 bis 1,1 auf Temperaturen zwischen 20 und 120 °C eingestellt wird,**

oder

a2) bei einem nicht-äquimolarem Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten auf Temperaturen zwischen 120 und 200 °C erhitzt wird,

und

b) abschließend abgekühlt wird.

Überraschender Weise hat sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gezeigt, dass unter den gewählten Verfahrensbedingungen der Zerfall der genannten Verunreinigungen deutlich zunimmt, gleichzeitig aber der eigentliche Wertstoff, das Natrium-Sarkosinat, in der erhaltenen Lösung stabil bleibt. Dabei war insbesondere nicht vorherzusehen, dass zur Beschleunigung der Zersetzung, insbesondere bei erniedrigten Verfahrenstemperaturen, Natriumcyanid in Gegenwart von Formaldehyd-Resten in der Produkt-Lösung im Vergleich zum Formaldehyd in gleicher Stöchiometrie zugesetzt werden kann – und umgekehrt. Dabei reicht offensichtlich eine Verfahrenstemperatur aus, die lediglich leicht oberhalb der üblichen Raumtemperatur liegt, was allerdings eine genaue analytische Verfolgung der Restverunreinigungen erfordert.

Schließlich wurde auch gefunden, dass im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl Cyanid- als auch Formaldehyd-Reste rasch abgebaut werden, wenn man die wässrige Natrium-Sarkosinat-Lösung auf Temperaturen > 120 °C erhitzt. Dies war insbesondere deshalb nicht zu erwarten, da – wie bereits dargelegt – bzgl. Cyanid und Formaldehyd eine erstaunliche Stabilität in Sarkosinat-Lösungen bekannt ist. Der Verlauf der bekannten Cannizarro-Reaktion erfolgt selbst unter Siedebedingungen von ca. 105 bis 110 °C nicht rasch genug, um Formaldehyd ausreichend zu entfernen. Üblicherweise gelingt auch die thermisch induzierte Hydrolyse von Cyanid unter alkalischen Bedingungen, wie sie bspw. aus der Entgiftung von Abwässern bekannt ist, in der Sarkosinat-Lösung nicht ausreichend schnell.

Die Vorteile dieses neuen Verfahrens waren in diesem Ausmaß nicht vorherzusehen.

Wie bereits erwähnt, richtet sich das erfindungsgemäße Verfahren hauptsächlich auf die Aufreinigung von Natrium-Sarkosinat-haltigen Lösungen, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Dauer der thermischen Behandlung 1 bis 300 Minute(n) und besonders bevorzugt 40 bis 60 Minuten betragen sollte.

Als ebenfalls vorteilhaft hat sich gezeigt, wenn im Falle des Verfahrensschrittes a₁) die Ausgangslösung durch Zugabe berechneter Mengen an Formaldehyd oder Cyanid auf ein etwa äquimolares Verhältnis dieser beiden Verbindungen eingestellt wird.

Dabei kann es ebenfalls von Vorteil sein, wenn im Verfahrensschritt a₁) die berechnete Formaldehyd- oder Cyanid-Menge in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt wird, was die vorliegende Erfindung ebenfalls berücksichtigt.

Hinsichtlich der Verfahrenstemperatur haben sich für den Verfahrensschritt a₁) Temperaturen der Ausgangslösung als besonders geeignet gezeigt, die zwischen 60 und 110 °C liegen und besonders bevorzugt zwischen 90 und 105 °C.

Für den alternativen ersten Verfahrensschritt a₂) ist ein Temperaturbereich zwischen 140 und 170 °C als besonders bevorzugt anzusehen, wobei das vorliegende Verfahren vorzugsweise unter Druckbedingungen bei Verhältnissen ≤ 10 bar durchgeführt werden kann.

Gemäß Aufgabenstellung lag u. a. die Zielsetzung vor, Sarkosinat-Lösungen bereitzustellen, die für die Kreatin-Herstellung geeignet sind. U. a. aus diesem Grund wird von der vorliegenden Erfindung auch eine Verfahrensvariante umfasst, bei der der Formaldehyd-Gehalt auf Werte < 50 ppm und die Cyanid-Gehalte auf Werte < 10 ppm reduziert werden,

was besonders erfolgreich in einer 40 Gew.-%igen Sarkosinat-Lösung gelingt.

Da die für das vorliegende Verfahren gewählten Ausgangslösungen neben Formaldehyd und Cyanid auch noch andere Edukte oder Nebenprodukte enthalten können, sieht die vorliegende Erfindung vor, im Rahmen einer weiteren Verfahrensalternative vor oder während der eigentlichen thermischen Behandlung Edukte, wie z. B. Methylamin, und/oder Nebenprodukte, wie z. B. Ammoniak, von der Ausgangslösung destillativ abzutrennen.

Allgemein lässt sich das vorliegende Verfahren wie folgt beschreiben:

Eine mit Hilfe der Strecker-Synthese erhaltene handelsübliche Natrium-Sarkosinat-Lösung, die Reste an Formaldehyd oder Cyanid enthält, wird unter Druckbedingungen auf eine Temperatur von 120 bis 200 °C erhitzt, was batchweise in einem Reaktor oder kontinuierlich in einem Verweilzeitbehälter erfolgen kann, die beide aus alkalibeständigen Materialien gefertigt sein sollten. Nach einer Verweilzeit von idealer Weise 40 bis 60 Minuten wird abgekühlt.

Alternativ kann bei analytisch bestimmten Gehalten an Verunreinigung mit Formaldehyd oder Natriumcyanid die jeweils andere der beiden Verbindungen in einer solchen Menge zugesetzt werden, dass ein nahezu äquimolares Verhältnis resultiert. Anschließend wird auf 60 bis 110 °C erhitzt und nach einer Verweilzeit von idealer Weise 40 bis 60 Minuten abgekühlt.

Selbst wenn bzgl. Formaldehyd und Cyanid Ausgangskonzentrationen von > 500 ppm vorlagen, werden damit Restgehalte von < 50 ppm an Formaldehyd und < 10 ppm an Cyanid erhalten.

Falls beabsichtigt sein sollte, die Konzentration der Lösung auf einen vorgegebenen Wert einzustellen, kann der thermische Behandlungsschritt

für die Sarkosinat-Lösung auch unter Aufkonzentrierung durchgeführt werden.

Insgesamt werden mit dem beanspruchten Verfahren Formaldehyd- und Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Sarkosinat-haltigen Lösungen in wirtschaftlicher Weise in einem Ausmaß reduziert, die die erhaltenen Produkte insbesondere auch als Rohstoff zur Herstellung von Kreatin geeignet machen.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die geschilderten Vorteile des erfundungsgemäßen Verfahrens.

BeispieleBeispiel 1:

Eine 40 Gew.-%ige Natrium-Sarkosinat-Lösung mit einem analytisch bestimmten Restgehalt an Cyanid von 930 ppm wurde unter Druckbedingungen (ca. 2,0 bar) auf eine Temperatur von 160 °C aufgeheizt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und der Restgehalt an Cyanid analysiert. Tabelle 1 gibt die erhaltenen Cyanid-Werte wieder. Der Gehalt an Natrium-Sarkosinat blieb unverändert.

Tabelle 1:

| Zeit (min) | 0 | 30 | 60 | 180 |
|---------------------|-----|----|-----|-----|
| Cyanid-Gehalt (ppm) | 930 | 33 | < 5 | < 5 |

Beispiel 2:

Eine 40 Gew.-%ige Lösung von Na-Sarkosinat mit einem analytisch bestimmten Restgehalt von 900 ppm Formaldehyd wurde im Batchverfahren unter Druckbedingungen (ca. 2,0 bar) auf 160 °C aufgeheizt und der Abbau des Formaldehyds zeitabhängig in entnommenen Proben verfolgt. Tabelle 2 gibt die erhaltenen Werte wieder.

Tabelle 2:

| Zeit (min) | 0 | 30 | 60 | 180 |
|--------------------------|-----|-----|----|-----|
| Formaldehyd-Gehalt (ppm) | 900 | 133 | 43 | 11 |

Beispiel 3:

100 g einer 40 %igen Na-Sarkosinatlösung mit einem analytisch bestimmten Gehalt an Cyanid von 760 ppm wurde bei Raumtemperatur mit der gemäß Formel 1 berechneten Menge an 30 %igem Formaldehyd versetzt.

Formel 1:

$$B_{FA} = \frac{G_{CN} * M_{SL} * MM_{FA} * 100}{MM_{CN} * Konz. PA}$$

$$B_{CN} = \frac{G_{PA} * M_{SL} * MM_{CN} * 100}{MM_{CN} * Konz. CN}$$

B = Bedarf [g]

CN = Cyanid

FA = Formaldehyd

SL = Sarkosinat-Lösung

M = Masse

MM = Molare Masse [g/mol]

Konz. = Konzentration [Gew.-%]

G = Gehalt in der Sarkosinat-Lösung [g/kg]

$$B_{FA} = \frac{0,76 * 0,1 * 31,0 * 100}{26,0 * 30} = 0,302 \text{ g}$$

Diese Lösung wurde bei Normaldruck zum Rückfluss (108 °C) erhitzt und zeitabhängig analytisch untersucht.

Tabelle 3:

| | | |
|--------------------------|----|-----|
| Zeit (min) | 30 | 60 |
| Cyanid-Gehalt (ppm) | 10 | < 5 |
| Formaldehyd-Gehalt (ppm) | 8 | < 5 |

Beispiel 4:

100 g einer 40 %igen Na-Sarkosinat-Lösung mit einem analytisch bestimmten Gehalt von 929 ppm Formaldehyd wurden mit der gemäß Formel 1 errechneten Menge an Cyanid (als NaCN-Lösung; 15,9 Gew.-% bzgl. CN) versetzt.

$$B_{CY} = \frac{0,929 * 0,1 * 26,0 * 100}{31,0 * 15,9} = 0,490 \text{ g}$$

Die Lösung wurde zum einen 24 h bei Raumtemperatur (I) und zum anderen (II) parallel bei Rückflusstemperatur (108 °C) gerührt und analysiert.

Tabelle 4:

| | I | II | |
|--------------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| Zeit/Temperatur | 24 h bei RT | 30 min bei 108 °C | 60 min bei 108 °C |
| Cyanid-Gehalt (ppm) | 83 | 13 | < 5 |
| Formaldehyd-Gehalt (ppm) | 11 | < 5 | < 5 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und/oder Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Lösungen von Sarksinsalzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangslösung in der Weise einer thermischen Behandlung unterwirft, dass sie
 - a₁) bei einem etwa äquimolaren Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten von 1 : 0,9 bis 1,1 auf Temperaturen zwischen 20 und 120 °C eingestellt wird,oder
 - a₂) bei einem nicht-äquimolarem Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten auf Temperaturen zwischen 120 und 200 °C erhitzt wird,und
 - b) abschließend abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der thermischen Behandlung 1 bis 300 Minute(n) und besonders bevorzugt 40 bis 60 Minuten beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle a₁) die Ausgangslösung durch Zugabe berechneter Mengen an Formaldehyd oder Cyanid auf ein etwa äquimolares Verhältnis dieser beiden Verbindungen eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle a₁) die berechnete Formaldehyd- oder Cyanid-Menge in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt wird.

5. **Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangslösung im Falle a₁) auf Temperaturen zwischen 60 und 110 °C und besonders bevorzugt 90 bis 105 °C eingestellt wird.**
6. **Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangslösung im Falle a₂) auf Temperaturen zwischen 140 und 170 °C erhitzt wird.**
7. **Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es im Falle a₂) unter Druckbedingungen ≤ 10 bar durchgeführt wird.**
8. **Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Formaldehyd-Gehalt auf Werte < 50 ppm und die Cyanid-Gehalte auf Werte < 10 ppm reduziert werden, besonders bevorzugt in einer 40 Gew.-%igen Sarkosinat-Lösung.**
9. **Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass vor oder während der thermischen Behandlung Edukte, wie z. B. Methylamin, und/oder Nebenprodukte, wie z. B. Ammoniak, von der Ausgangslösung destillativ abgetrennt wurden.**

Zusammenfassung

Bei diesem Verfahren zur Reduzierung der Formaldehyd- und/oder Cyanid-Gehalte in technisch hergestellten Lösungen von Sarkosinsalzen unterwirft man die Ausgangslösung in der Weise einer thermischen Behandlung, dass sie

a₁) bei einem etwa äquimolaren Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten von 1 : 0,9 bis 1,1 auf Temperaturen zwischen 20 und 120 °C eingestellt wird,

oder

a₂) bei einem nicht-äquimolarem Verhältnis der Formaldehyd- und Cyanid-Komponenten auf Temperaturen zwischen 120 und 200 °C erhitzt wird,

und

b) abschließend abgekühlt wird.

Insbesondere durch Zugabe berechneter Mengen an Formaldehyd oder Cyanid wird dabei die Ausgangslösung auf ein etwa äquimolares Verhältnis eingestellt, wodurch Formaldehyd-Gehalte < 50 ppm und Cyanid-Gehalte < 10 ppm in den Sarkosinat-Lösungen erhalten werden. Vorteilhaft am vorgeschlagenen Verfahren ist auch, dass vor oder während der thermischen Behandlung zur Reduzierung der Formaldehyd- bzw. Cyanid-Gehalte auch andere Edukte, wie z. B. Methylamin, und/oder Nebenprodukte, wie z. B. Ammoniak, destillativ abgetrennt werden können.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.